



DEUTSCHES
PATENTAMT

②① Aktenzeich n: P 36 24 103.2
②② Anmeldetag: 17. 7. 86
②③ Offenlegungstag: 21. 1. 88

⑤① Int. Cl. 4:
G 03 C 7/38
G 03 C 7/26
C 07 D 231/52
// G 03 C 11/08, 7/32
(C 07 D 231/52, 207:40)

Behördeneigentum

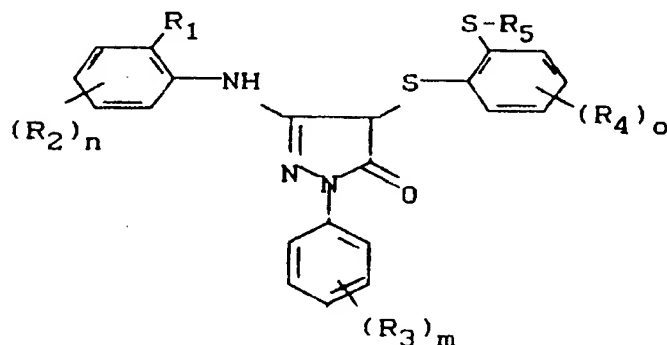
DE 3624103 A1

⑦① Anmelder:
Agfa-Gevaert AG, 5090 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:
Renner, Günter, Dr., 5060 Bergisch Gladbach, DE

⑤④ Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit 2-Äquivalentpurpurkupplern

2-Äquivalentpurpurkuppler mit verbesserten Eigenschaften entsprechen der Formel



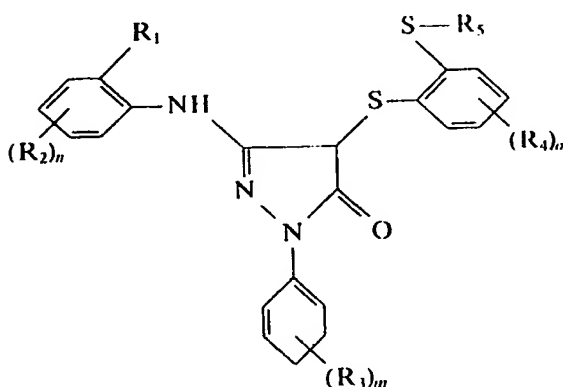
worin

R₁ Wasserstoff, Halogen oder Alkoxy,
R₂ Acylamino, Aminocarbonyl, Alkoxy-carbonyl, Aminosulfonyl, Alkoxy, Halogen, Alkylsulfonyl oder Arylsulfonyl,
R₃ Halogen, Alkyl oder Alkoxy,
R₄ Halogen, Alkoxy, Alkyl, Alkylamino, Acylamino oder Alkoxy-carbonyl,
R₅ Alkyl
m 1 bis 5,
n 0 bis 2,
o 0 bis 3 bedeuten.

DE 3624103 A1

Patentansprüche

1. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer Silberhalogenidemulsionsschicht und mindestens einer Schicht, die einen 2-Äquivalentpurpurkuppler der Formel



enthält, worin

- R_1 Wasserstoff, Halogen oder Alkoxy,
 R_2 Acylamino, Aminocarbonyl, Alkoxy, Halogen, Alkylsulfonyl oder Arylsulfonyl,
 R_3 Halogen, Alkyl oder Alkoxy,
 R_4 Halogen, Alkoxy, Alkyl, Alkylamino, Acylamino oder Alkoxy, Carbonyl,
 R_5 Alkyl,
 m 1 bis 5,
 n 0 bis 2,
 o 0 bis 3 bedeuten.

wobei im Fall, daß m , n und/oder o einen Wert > 1 bedeuten, die Substituenten R_2 , R_3 und R_4 jeweils gleich oder verschieden sein können.

2. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

- R_1 Chlor,
 R_2 $-NHCOR_6$,
 R_3 Chlor, Methyl oder Methoxy,
 R_4 Fluor, Chlor, C_1-C_8 -Alkoxy, C_1-C_{12} -Alkyl, C_1-C_{15} -Alkylcarbonylamino, Di- C_1-C_8 -Alkylamino oder C_1-C_{15} -Alkoxy, Carbonyl,
 R_5 C_1-C_{12} -Alkyl,
 m 1 bis 3,
 n 1 und
 o 1 oder 2 bedeuten.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer Silberhalogenidemulsionsschicht und mindestens einer Schicht, die einen 2-Äquivalentpurpurkuppler bestimmter Konstitution enthält.

Es ist bekannt, als Purpurkuppler in farbfotografischen, lichtempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien Pyrazolonverbindungen mit freier 4-Stellung des Pyrazolonringes zu verwenden (4-Äquivalentpurpurkuppler). Diese Verbindungen weisen jedoch nur eine geringe Wirksamkeit für die Farbbildung auf. Außerdem ist die Stabilität dieser Verbindung, insbesondere bei Lagerung unter Tropenbedingungen nicht zufriedenstellend.

Zur Verbesserung der Wirksamkeit der Farbbildung wurden sogenannte 2-Äquivalent-Purpurkuppler verwendet, in denen ein Substituent in die Kupplungsstellung des Purpurkupplers vom Pyrazolontyp eingeführt und bei der Farbentwicklungsstufe als Fluchtgruppe abgespalten wird. Derartige Kuppler werden beispielsweise in US-PS 33 11 476, 34 19 391, 36 17 291 und 39 26 631 beschrieben. Weitere Purpurkuppler, in denen ein Substituent an die Kupplungsstellung durch ein Schwefelatom gebunden ist, werden in US-PS 32 14 437, 40 32 346, 32 27 554 und 37 01 783 und in JA 34 044/78 sowie in DE-OS 29 44 601 beschrieben.

Umfangreiche Untersuchungen haben gezeigt, daß bei der Verwendung von Kupplern mit einer Arylthiogruppe als Fluchtgruppe die Lichtbeständigkeit der Farbbilder nicht völlig zufriedenstellt.

Darüberhinaus wurde gefunden, daß viele bei der Kupplung von solchen 2-Äquivalentkupplern freiwerdenden Thiophenole fotografisch nicht unbedenklich sind; sie können sowohl die weitere Entwicklung behindern, als auch die nach der Entwicklung erfolgende Bleichfixierung hemmen. Letzteres läßt sich an einem bleibenden Ag^0 -Bild erkennen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, 2-Äquivalentpurpurkuppler bereitzustellen, die

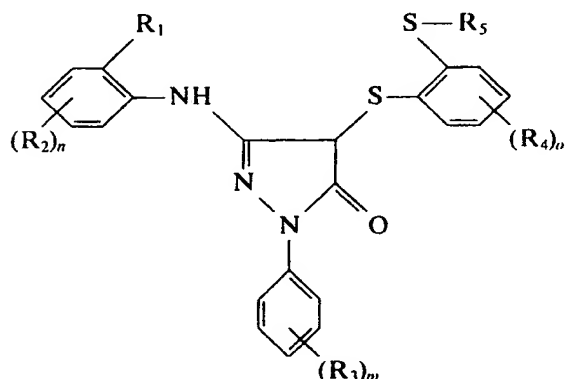
1. für Coloraufsichtmaterialien brauchbar sind, d. h.

- günstige Absorptionseigenschaften besitzen,
- große Wirksamkeit der Farbbildung aufweisen,
- große Stabilität sowohl bei trockener als auch bei feuchter Wärme besitzen,
- große Formaldehydstabilität nach der Entwicklung haben,
- keine Bleichhemmung in Bleichfixierbädern, insbesondere nach längerem Gebrauch, zeigen und
- Farbstoffe von ausgezeichneter Stabilität sowohl bei trockener als auch bei feuchter Wärme und bei Lichteinwirkung bilden, und

2. durch übliche Änderungen des pH-Wertes des Farbentwicklers wenig beeinflusst werden.

Es wurde nun gefunden, daß sich diese Ziele mit 2-Äquivalentpurpurkupplern der nachfolgenden Struktur verwirklichen lassen.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer Silberhalogenidemulsionsschicht und mindestens einer Schicht, die einen 2-Äquivalentpurpurkuppler der Formel

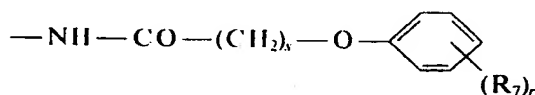
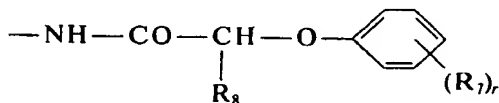
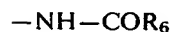


enthält, worin

- R_1 Wasserstoff, Halogen, insbesondere Fluor oder Chlor, oder Alkoxy, insbesondere mit 1 bis 4 C-Atomen,
 R_2 Acylamino, Aminocarbonyl, Alkoxy, vorzugsweise mit 1 bis 16 C-Atomen, Halogen, insbesondere Chlor, Alkylsulfonyl oder Arylsulfonyl, insbesondere Benzolsulfonyl,
 R_3 Halogen, vorzugsweise Chlor, Alkyl, insbesondere mit 1 bis 16 C-Atomen oder Alkoxy, vorzugsweise mit 1 bis 4 C-Atomen,
 R_4 Halogen, insbesondere Fluor oder Chlor, Alkoxy, Alkyl, Alkylamino, Acylamino oder Alkoxy, wobei Alkoxy und Alkyl insbesondere 1 bis 12 C-Atome aufweisen,
 R_5 Alkyl, insbesondere mit 1 bis 12 C-Atome
 m 1 bis 5,
 n 0 bis 2,
 o 0 bis 3 bedeuten,

wobei im Fall, daß m , n und/oder o einen Wert > 1 bedeuten, die Substituenten R_2 , R_3 und R_4 jeweils gleich oder verschieden sein können.

Geeignete Acylaminoreste R_2 und R_4 sind insbesondere solche der folgenden Formeln



und



worin

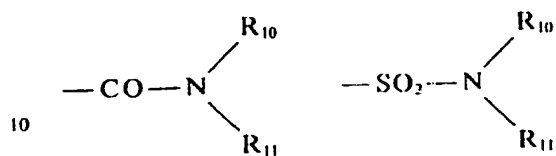
- R_6 C_9 bis C_{15} -Alkyl
 R_7 Alkyl
 R_8 Wasserstoff oder C_1 bis C_8 -Alkyl
 R_9 C_{10} bis C_{18} -Alkyl
 r 1 bis 3 und

s 2 bis 4 bedeuten

und die Summe der C-Atome der Alkylreste R_7 an einem Molekül 6 bis 15 beträgt.

Geeignete Alkoxy-carbonylreste R_2 und R_4 sind insbesondere C_1 bis C_{18} -Alkoxy-carbonylreste.

5 Geeignete Aminocarbonylreste und Aminosulfonylreste R_2 sind insbesondere solche der Formeln



worin R_{10} und R_{11} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 – C_{20} -Alkyl bedeuten.

Alkylsulfonylreste R_2 haben insbesondere 1 bis 8 C-Atome.

15 Für bevorzugte Kuppler bedeuten

R_1 Chlor,

R_2 –NHCOR₆,

R_3 Chlor, Methyl oder Methoxy,

20 R_4 Fluor, Chlor, C_1 – C_8 -Alkoxy, C_1 – C_{12} -Alkyl, C_1 – C_{15} -Alkylcarbonylamino, Di- C_1 – C_8 -Alkylamino oder C_1 – C_{15} -Alkoxy-carbonyl,

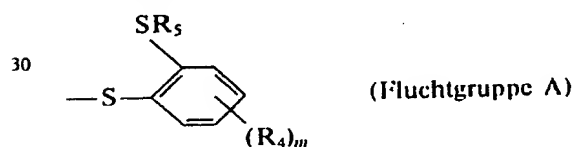
R_5 C_1 – C_{12} -Alkyl,

m 1 bis 3,

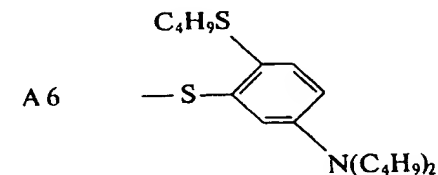
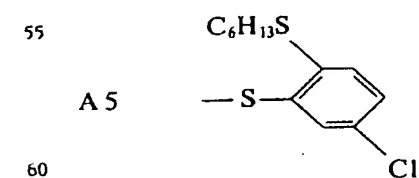
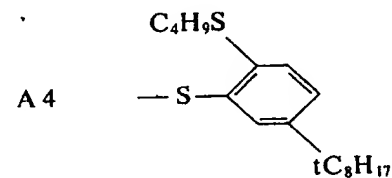
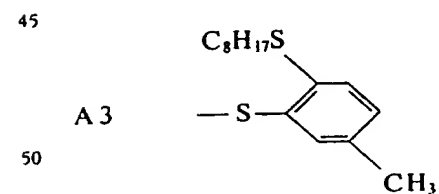
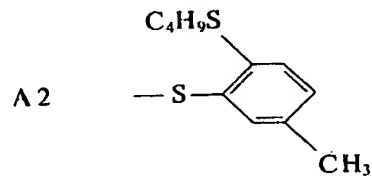
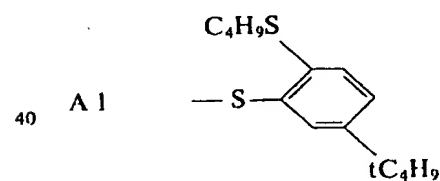
n 1 und

25 o 1 oder 2.

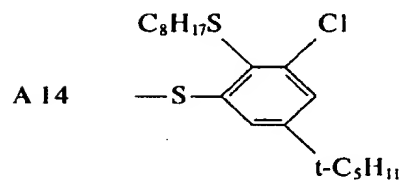
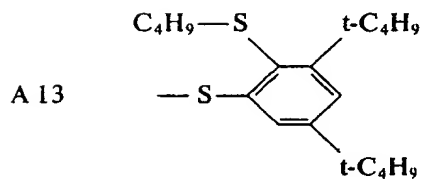
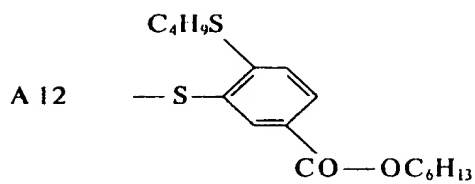
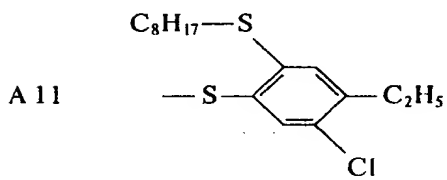
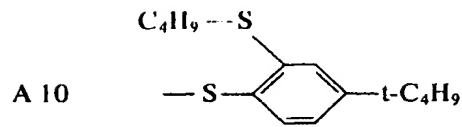
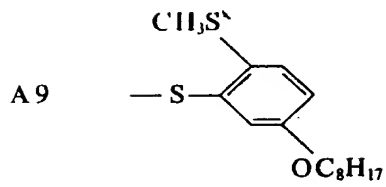
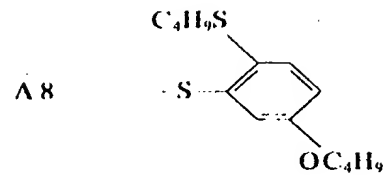
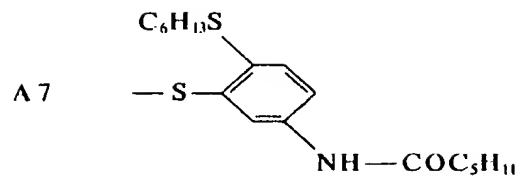
Geeignete Reste der Partialstruktur



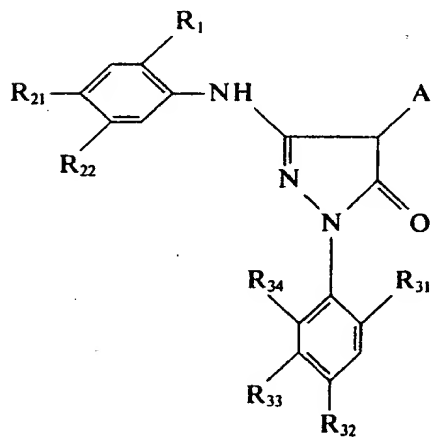
35 sind z. B.



65



Geeignete Kupplergrundgerüste sind z. B. solche der allgemeinen Formel



	R ₁	R ₂₁	R ₂₂	R ₃₁	R ₃₂	R ₃₃	R ₃₄
B1	Cl	H	—NHCOC ₁₃ H ₂₇	Cl	Cl	H	Cl
B2	Cl	H	—NHCOOC ₁₄ H ₂₉	Cl	Cl	H	Cl
B3	Cl	H	—COOC ₁₄ H ₂₉	Cl	Cl	H	Cl
B4	Cl	—NHCONHC ₁₂ H ₂₅	H	Cl	Cl	H	Cl
B5	Cl	—COOC ₁₄ H ₂₉	H	Cl	Cl	H	Cl
B6	Cl	H	$\begin{array}{c} \text{—NHCO—CH—O—} \langle \text{benzene ring} \rangle \text{—} \text{tC}_5\text{H}_{11} \\ \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$	Cl	CH ₃	H	Cl
B7	Cl	H	$\text{—NHCOCH}_2\text{—O—} \langle \text{benzene ring} \rangle \text{—} \text{C}_{15}\text{H}_{31}$	CH ₃	Cl	H	Cl
B8	H	—NHCOC ₁₃ H ₂₇	H	Cl	OCH ₃	H	Cl
B9	Cl	H	—NH—CO—C ₁₅ H ₃₁	Cl	H	Cl	H
B10	Cl	Cl	—OC ₁₄ H ₂₉	Cl	CH ₃	H	CH ₃
B11	Cl	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{—N—} \langle \text{cyclobutane ring} \rangle \text{—} \text{C}_{18}\text{H}_{35} \\ \\ \text{O} \end{array}$	Cl	Cl	H	Cl
B12	F	H	—SO ₂ C ₁₆ H ₃₃	Cl	Cl	H	Cl

Bevorzugte Kuppler sind die in der folgenden Tabelle aufgeführten Verbindungen.

Nr.	Kupplergrundgerüst	Fluchtgruppe	
1	B1	A12	
2	B1	A14	5
3	B1	A4	
4	B1	A1	
5	B1	A3	
6	B1	A7	
7	B1	A8	10
8	B1	A10	
9	B1	A6	
10	B2	A1	
11	B2	A2	
12	B2	A12	15
13	B2	A13	
14	B3	A4	
15	B3	A5	
16	B3	A7	
17	B4	A2	20
18	B5	A5	
19	B5	A10	
20	B6	A1	
21	B7	A3	
22	B8	A4	25
23	B8	A10	
24	B8	A14	
25	B9	A1	
26	B9	A3	
27	B9	A11	30
28	B9	A14	
29	B10	A3	
30	B10	A8	
31	B11	A1	
32	B11	A9	35
33	B11	A11	
34	B12	A13	
35	B12	A1	

Die erfindungsgemäßen Kuppler werden aus den entsprechenden Pyrazolonderivaten mit freier 4-Stellung (4-Äquivalentkuppler) und einem Thiophenolderivat, das der Fluchtgruppe entspricht, hergestellt, wobei folgende Methoden zur Anwendung kommen können:

1. Ein Thiophenolderivat oder ein entsprechendes Disulfid wird mit einem Halogenierungsmittel (beispielsweise Chlor, Brom, Sulfurylchlorid, N-Bromsuccinimid usw.) in ein Sulfonylhalogenid umgewandelt und anschließend mit einem 4-Äquivalent-Kuppler in Anwesenheit einer Base umgesetzt. Diese Methode kann auch durch Zusatz eines Halogens (d. h. Halogen in Form eines Gases oder einer Flüssigkeit) zu einem Gemisch aus einem Thiophenolderivat und einem 4-Äquivalent-Kuppler durchgeführt werden (US-PS 32 27 554).
2. Nach dem Schutz der Aminogruppe eines 4-Äquivalent-Kupplers durch Acylieren (beispielsweise Einfügen einer Acetyl- oder einer Ethoxycarbonylgruppe) wird dessen aktive Stellung mit einem Halogenierungsmittel behandelt und die resultierende Verbindung mit einem Thiophenolderivat in Anwesenheit eines basischen Katalysators oder in Abwesenheit eines Katalysators umgesetzt. Durch Entfernen der Schutzgruppe erhält man den gewünschten 2-Äquivalent-Kuppler (JA-OS 91 862/77).
3. Das Thiophenol wird zum Sulfensäurechlorid umgesetzt und mit einer Sulfinsäure, insbesondere einer aromatischen Sulfinsäure zur Reaktion gebracht. Diese Verbindung kann mit dem 4-Äquivalent-pp-kuppler in alkoholisch alkalischem Medium zum gewünschten 2-Äquivalentkuppler umgesetzt werden (DE-OS 32 41 886).

Die Herstellung der Kupplergrundgerüste ist bekannt.

Synthese der Verbindungen A1 bis A14

Verbindung A1

a) 4-tert.-Butylthiophenol

60,3 g tert.-Butylbenzol werden in 800 ml Methylenchlorid bei -10°C mit 157,3 g Chlorsulfonsäure versetzt.

Man läßt langsam auf Raumtemperatur kommen und gibt dann auf Eiswasser. Man trennt die organische Phase ab, entfernt Methylenchlorid durch Destillation und versetzt mit 100 ml Wasser, 40 ml konz. Schwefelsäure und 180 ml konz. Salzsäure. Zu dieser Suspension werden langsam 73 g Zinkpulver gegeben. Man arbeitet nach abgeklungener Reaktion mit Essigester auf und fraktioniert.

- 5 Kp₁₃ 104–106°C,
Ausbeute: 46,5 g (62% der Theorie)

b) 4-tert.-Butylphenylbutylthioether

- 10 166 g tert.-Butylthiophenol werden in 600 ml n-Butanol mit 274 g n-Brombutan unter Stickstoff auf 100°C erwärmt; dazu tropft man 217 g 30gew.-%ige Natriummethylatlösung in Methanol; man rührt bei gleicher Temperatur bis zur vollständigen Umsetzung, kühlt ab und trägt auf Eiswasser/Salzsäure aus. Man wäscht und trocknet die organische Phase und destilliert den Rückstand.
Kp₁₄ 152–155°C,
15 Ausbeute: 173,5 g (78% der Theorie)

c) 2-Butylthio-5-tert.-buthylthiophenol

- 20 22,2 g der unter b) erhaltenen Verbindung werden entsprechend dem unter a) beschriebenen Verfahren mit Chlorsulfonsäure sulfochloriert und mit Zink im sauren Medium reduziert. Es werden 24,1 g des gewünschten Thiophenols (Öl) erhalten.
(94% der Theorie)

Verbindungen A2 und A3

- 25 Diese beiden Verbindungen werden aus käuflichem 4-Methylthiophenol gemäß Synthese der Verbindung A1, Syntheseschritte b) und c) erhalten.

Verbindung A4

- 30 a) p-tert.-Oktylthiophenol werden aus käuflichem tert.-Oktylphenol gemäß Org.-Synth. 51, 139 erhalten.
b) 91 g 4-tert.-Oktylthiophenol werden in 350 ml Dimethylformamid mit 110 g n-Brombutan und 112 g Kaliumcarbonat auf 80°C erwärmt; man rührt 1 Stunde bei dieser Temperatur, gibt dann auf Eiswasser/Salzsäure und arbeitet mit Essigester auf. Nach Einengen erhält man 89 g (78%) eines dickflüssigen Öls.
35 c) 89 g der unter b) erhaltenen Verbindung werden in 300 ml Methylenchlorid mit 112 g Chlorsulfonsäure sulfochloriert; zur Vervollständigung der Reaktion werden nach 1 Stunde bei Raumtemperatur 33 g Phosphorpentachlorid zugesetzt. Nach vollständiger Umsetzung wurde auf Eiswasser ausgetragen und gewaschen. Man erhält 108 g (98%) eines braunen Öls.
40 d) 27,4 g Lithiumaluminiumhydrid werden in 600 ml Diethylether suspendiert und bei 10–20°C mit einer Lösung von 108 g der unter c) erhaltenen Verbindung in 300 ml Diethylether versetzt. Man rührt 15 Minuten bei Raumtemperatur nach, gibt dann vorsichtig 100 ml Essigester zu und rührt danach auf Eiswasser/Salzsäure aus. Man wäscht, trocknet und engt ein. Es werden 63 g (64%) des gewünschten Thiophenols A4 erhalten.

- 45 Die Verbindungen A5, A6 und A7 werden analog der Verbindung A3 ausgehend von p-Chlorthiophenol bzw. p-Nitrothiophenol erhalten.

Die Verbindungen A8 und A9 wurden ausgehend von p-Nitrophenol durch Veretherung und Reduktion der Nitrogruppe synthetisiert. Das so erhaltene Amin wurde diazotiert und mit Ethylxanthogensäure in den entsprechenden Dithiokohlensäurebutylester überführt, der alkalisch gespalten wurde.

- 50 Das so erhaltene Thiophenol wurde wie oben beschrieben weiter umgesetzt.

Die Verbindungen A10 und A11 konnten aus 3-tert.-Butylphenol bzw. 3-Ethyl-4-chlorphenol nach Houben Weyl, Bd. IV, 53 mit Dimethylthiocarbaminsäurechlorid erhalten werden. Die in der ersten Reaktion synthetisierten Thiophenole wurden in analoger Weise wie oben beschrieben verethert, sulfochloriert und zu den Endprodukten reduziert.

- 55 Aus 2-Chlor-4-tert.-pentylphenol bzw. 2,4-Di-tert.-butylphenol wurden analog Verbindung A10 die Thiophenole A13 und A14 erhalten.

Herstellung eines Kupplers (Nr. 5)

- 60 400 g des p-Toluolsulfonsäurethiophenylesters der Verbindung A3 und 369 g des 4-Äquivalentkupplers B1 werden in 1000 ml Ethanol bei Raumtemperatur langsam mit 162 g 30gew.-%iger Natriummethylatlösung versetzt. Man rührt noch ca. 1 Stunde nach und gibt anschließend auf Eiswasser/Salzsäure. Man saugt ab und wäscht neutral. Nach dem Trocknen wird mit Acetonitril verrührt und anschließend aus einer Methanol/Acetonitril-Mischung umgelöst. Man erhält 359 g (68%) des Kupplers 5; P 132–35°C.

- 65 Bei der Herstellung des lichtempfindlichen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials können die diffusionsfesten Kuppler der vorliegenden Erfindung in bekannter Weise in die Gießlösung der Silberhalogenidemulsions-schichten oder anderer Kolloidschichten eingearbeitet werden. Beispielsweise können die öllöslichen oder hydrophoben Kuppler vorzugsweise aus einer Lösung in einem geeigneten Kupplerlösungsmittel (Ölbildner)

gegebenenfalls in Anwesenheit eines Netz- oder Dispergiermittels zu einer hydrophilen Kolloidlösung zugefügt werden. Die hydrophile Gießlösung kann selbstverständlich neben dem Bindemittel andere übliche Zusätze enthalten. Die Lösung des Kupplers braucht nicht direkt in die Silberhalogenidemulsionsschicht oder eine andere wasserdurchlässige Schicht dispergiert zu werden; sie kann vielmehr auch vorteilhaft zuerst in einer wäßrigen nichtlichtempfindlichen Lösung eines hydrophilen Kolloids dispergiert werden, worauf das erhaltene Gemisch gegebenenfalls nach Entfernung der verwendeten niedrig siedenden organischen Lösungsmittel mit der Gießlösung für die lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht oder einer anderen wasserdurchlässigen Schicht vor dem Auftragen vermischt wird.

Als lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionen eignen sich Emulsionen von Silberchlorid, Silberbromid oder Gemischen davon, evtl. mit einem geringen Gehalt an Silberiodid bis zu 10 mol-% in einem der üblicherweise verwendeten hydrophilen Bindemittel. Als Bindemittel für die fotografischen Schichten wird vorzugsweise Gelatine verwendet. Diese kann jedoch ganz oder teilweise durch andere natürliche oder synthetische Bindemittel ersetzt werden.

Die Emulsionen können in der üblichen Weise chemisch und spektral sensibilisiert sein, und die Emulsionsschichten wie auch andere nichtlichtempfindliche Schichten können in der üblichen Weise mit bekannten Härtungsmitteln gehärtet sein.

Üblicherweise enthalten farbfotografische Aufzeichnungsmaterialien mindestens je eine Silberhalogenidemulsionsschicht für die Aufzeichnung von Licht der drei Spektralbereiche Rot, Grün und Blau. Zu diesem Zweck sind die lichtempfindlichen Schichten in bekannter Weise durch geeignete Sensibilisierungsfarbstoffe spektral sensibilisiert. Blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten müssen nicht notwendigerweise einen Spektralsensibilisator enthalten, da für die Aufzeichnung von blauem Licht in vielen Fällen die Eigenempfindlichkeit des Silberhalogenids ausreicht.

Jede der genannten lichtempfindlichen Schichten kann aus einer einzigen Schicht bestehen oder in bekannter Weise, z. B. bei der sogenannten Doppelschichtanordnung, auch zwei oder mehr Silberhalogenidemulsionsteilschichten umfassen (DE-C-11 21 470). Üblicherweise sind rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten dem Schichtträger näher angeordnet als grünempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten und diese wiederum näher als blauempfindliche, wobei sich im allgemeinen zwischen grünempfindlichen Schichten und blauempfindlichen Schichten eine nicht lichtempfindliche gelbe Filterschicht befindet. Es sind aber auch andere Anordnungen denkbar. Zwischen Schichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit ist in der Regel eine nicht lichtempfindliche Zwischenschicht angeordnet, die Mittel zur Unterbindung der Fehldiffusion von Entwickleroxida-
tionsprodukten enthalten kann. Falls mehrere Silberhalogenidemulsionsschichten gleicher Spektralempfindlichkeit vorhanden sind, können diese einander unmittelbar benachbart sein oder so angeordnet sein, daß sich zwischen ihnen eine lichtempfindliche Schicht mit anderer Spektralempfindlichkeit befindet (DE-A-19 58 709, DE-A-25 30 645, DE-A-26 22 922).

Farbfotografische Aufzeichnungsmaterialien zur Herstellung mehrfarbiger Bilder enthalten üblicherweise in räumlicher und spektraler Zuordnung zu den Silberhalogenidemulsionsschichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit farbgebende Verbindungen hier besonders Farbkuppler zur Erzeugung der unterschiedlichen Teilfarbenbilder Blaugrün, Purpur und Gelb.

Unter räumlicher Zuordnung ist dabei zu verstehen, daß der Farbkuppler sich in einer solchen räumlichen Beziehung zu der Silberhalogenidemulsionsschicht befindet, daß eine Wechselwirkung zwischen ihnen möglich ist, die eine bildgemäße Übereinstimmung zwischen dem bei der Entwicklung gebildeten Silberbild und dem aus dem Farbkuppler erzeugten Farbbild zuläßt. Dies wird in der Regel dadurch erreicht, daß der Farbkuppler in der Silberhalogenidemulsionsschicht selbst enthalten ist oder in einer hierzu benachbarten gegebenenfalls nichtlichtempfindlichen Bindemittelschicht.

Unter spektraler Zuordnung ist zu verstehen, daß die Spektralempfindlichkeit jeder der lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten und die Farbe des aus dem jeweils räumlich zugeordneten Farbkuppler erzeugten Teilfarbenbildes in einer bestimmten Beziehung zueinander stehen, wobei jeder der Spektralempfindlichkeiten (Rot, Grün, Blau) eine andere Farbe des betreffenden Teilfarbenbildes (z. B. Blaugrün, Purpur, Gelb in dieser Reihenfolge) zugeordnet ist.

Jeder der unterschiedlich spektral sensibilisierten Silberhalogenidemulsionsschichten kann ein oder können auch mehrere Farbkuppler zugeordnet sein. Wenn mehrere Silberhalogenidemulsionsschichten gleicher Spektralempfindlichkeit vorhanden sind, kann jede von ihnen einen Farbkuppler enthalten, wobei diese Farbkuppler nicht notwendigerweise identisch zu sein brauchen. Sie sollen lediglich bei der Farbentwicklung wenigstens annähernd die gleiche Farbe ergeben, normalerweise eine Farbe, die komplementär ist zu der Farbe des Lichtes, für das die betreffenden Silberhalogenidemulsionsschichten überwiegend empfindlich sind.

Rotempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten ist folglich bei bevorzugten Ausführungsformen mindestens ein nichtdiffundierender Farbkuppler zur Erzeugung des blaugrünen Teilfarbenbildes zugeordnet, in der Regel ein Kuppler vom Phenol- oder α -Naphtholtyp. Grünempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten ist mindestens ein nichtdiffundierender Farbkuppler zur Erzeugung des purpurnen Teilfarbenbildes zugeordnet, wobei üblicherweise Farbkuppler vom Typ des 5-Pyrazolons, des Indazolons oder des Pyrazolotriazols Verwendung finden. Blauempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten schließlich ist mindestens ein nichtdiffundierender Farbkuppler zur Erzeugung des gelben Teilfarbenbildes zugeordnet, in der Regel ein Farbkuppler mit einer offenkettigen Ketomethylengruppierung. Farbkuppler dieser Art sind in großer Zahl bekannt und in einer Vielzahl von Patentschriften beschrieben. Beispielphaft sei hier auf die Veröffentlichungen "Farbkuppler" von W. PELZ in "Mitteilungen aus den Forschungslaboratorien der Agfa, Leverkusen/München", Band III, Seite 111 (1961) und von K. VENKATARAMAN in "The Chemistry of Synthetic Dyes", Vol. 4, 341 bis 387, Academic Press (1971), verwiesen.

Bei den Farbkupplern kann es sich sowohl um übliche 4-Äquivalentkuppler handeln als auch um 2-Äquivalent-

kuppler, bei denen zur Farberzeugung eine geringere Menge Silberhalogenid erforderlich ist. 2-Äquivalentkuppler leiten sich bekanntlich von den 4-Äquivalentkupplern dadurch ab, daß sie in der Kupplungsstelle einen Substituenten enthalten, der bei der Kupplung abgespalten wird. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind sowohl solche zu rechnen, die praktisch farblos sind, als auch solche, die eine intensive Eigenfarbe aufweisen, die bei der Farbkupplung verschwindet bzw. durch die Farbe des erzeugten Bildfarbstoffes ersetzt wird. Letztere Kuppler können ebenfalls zusätzlich in den lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten vorhanden sein und dort als Maskenkuppler zur Kompensierung der unerwünschten Nebendichten der Bildfarbstoffe dienen. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind aber auch die bekannten Weißkuppler zu rechnen, die jedoch bei Reaktion mit Farmentwickleroxidaionsprodukten keinen Farbstoff ergeben. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind ferner die bekannten DIR-Kuppler zu rechnen, bei denen es sich um Kuppler handelt, die in der Kupplungsstelle einen abspaltbaren Rest enthalten, der bei Reaktion mit Farmentwickleroxidaionsprodukten als diffundierender Entwicklungsinhibitor in Freiheit gesetzt wird. Auch andere fotografisch wirksame Verbindungen, z. B. Entwicklungssaccharate oder Schleiermittel, können bei der Entwicklung aus solchen Kupplern freigesetzt werden.

Erfindungsgemäß enthält das farbfotografische Aufzeichnungsmaterial mindestens einen 2-Äquivalentpurkuppler der Formel I.

Über die genannten Bestandteile hinaus kann das farbfotografische Aufzeichnungsmaterial der vorliegenden Erfindung weitere Zusätze enthalten, z. B. Antioxidantien, farbstoffstabilisierende Mittel und Mittel zur Beeinflussung der mechanischen und elektrostatischen Eigenschaften. Um die nachteilige Einwirkung von UV-Licht auf die mit dem erfindungsgemäßen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterial hergestellten Farbbilder zu vermindern oder zu vermeiden, ist es vorteilhaft, in einer oder mehreren der in dem Aufzeichnungsmaterial enthaltenen Schichten, vorzugsweise in einer der oberen Schichten, UV-absorbierende Verbindungen zu verwenden. Geeignete UV-Absorber sind beispielsweise in US-A-32 53 921, DE-C-20 36 719 und EP-A-00 57 160 beschrieben.

Zur Herstellung farbfotografischer Bilder wird das erfindungsgemäße farbfotografische Aufzeichnungsmaterial mit einer Farmentwicklerverbindung entwickelt. Als Farmentwicklerverbindung lassen sich sämtliche Entwicklerverbindungen verwenden, die die Fähigkeit besitzen in Form ihres Oxidationsproduktes mit Farbkupplern zu Azomethinfarbstoffen zu reagieren. Geeignete Farmentwicklerverbindungen sind aromatische mindestens eine primäre Aminogruppe enthaltende Verbindungen vom p-Phenylendiamintyp, beispielsweise N,N-Dialkyl-p-phenylendiamine, wie N,N-Diethyl-p-phenylendiamin, 1-(N-ethyl-N-methylsulfonamidoethyl)-3-methyl-p-phenylendiamin, 1-(N-ethyl-N-hydroxyethyl-3-methyl-p-phenylendiamin und 1-(N-ethyl-N-methoxyethyl)-3-methyl-p-phenylendiamin.

Für die erfindungsgemäßen Materialien können die üblichen Schichtträger verwendet werden, siehe Research Disclosure Nr. 17 643, Abschnitt XVII.

Als Schutzkolloid bzw. Bindemittel für die Schichten des Aufzeichnungsmaterials sind die üblichen hydrophilen filmbildenden Mittel geeignet, z. B. Proteine, insbesondere Gelatine. Begußhilfsmittel und Weichmacher können verwendet werden. Verwiesen wird auf die in der oben angegebenen Research Disclosure 17 643 in Abschnitt IX, XI und XII angegebenen Verbindungen.

Die Schichten des fotografischen Materials können in der üblichen Weise gehärtet sein, beispielsweise mit Härtern des Epoxidtyps, des heterocyclischen Ethylenimins und des Acryloyltyps. Weiterhin ist es auch möglich, die Schichten gemäß dem Verfahren der deutschen Offenlegungsschrift 22 18 009 zu härten, um farbfotografische Materialien zu erzielen, die für eine Hochtemperaturverarbeitung geeignet sind. Es ist ferner möglich, die fotografischen Schichten mit Härtern der Diazin-, Triazin- oder 1,2-Dihydrochinolin-Reihe zu härten oder mit Härtern vom Vinylsulfon-Typ. Weitere geeignete Härtungsmittel sind aus den deutschen Offenlegungsschriften 24 39 551, 22 25 230, 23 17 672 und aus der oben angegebenen Research Disclosure 17 643, Abschnitt XI bekannt.

Weitere geeignete Zusätze werden in der Research Disclosure 17 643 und in "Product Licensing Index" von Dezember 1971, Seiten 107—110, angegeben.

Weitere brauchbare Farmentwickler sind beispielsweise beschrieben in J. Amer. Chem. Soc. 73, 3100 (1951) und in G. Haist, Modern Photographic Processing, 1979, John Wiley and Sons, New York, Seiten 545 ff.

Nach der Farmentwicklung wird das Material üblicherweise gebleicht und fixiert. Bleichung und Fixierung können getrennt voneinander oder auch zusammen durchgeführt werden. Als Bleichmittel können die üblichen Verbindungen verwendet werden, z. B. Fe^{II} -Salze und Fe^{III} -Komplexsalze wie Ferricyanide, Dichromate, wasserlösliche Kobaltkomplexe usw. Besonders bevorzugt sind Eisen-III-Komplexe von Aminopolycarbonsäuren insbesondere z. B. Ethylendiamintetraessigsäure, N-Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure, Alkyliminodicarbonsäuren und von entsprechenden Phosphonsäuren. Geeignet als Bleichmittel sind weiterhin Persulfate.

Beispiel 1

Farbfotografische Aufzeichnungsmaterialien wurden wie folgt hergestellt.

a) Herstellung der Farbkuppleremulgate

8 mmol Farbkuppler werden in der gleichen Gewichtsmenge Dibutylphthalat und der dreifachen Gewichtsmenge Ethylacetat in Gegenwart von 0,15 g Sulfobernsteinsäuredioctylester bei einer Temperatur von 50 bis 75°C gelöst. Der Lösung wird gegebenenfalls außerdem die zu testende lichtstabilisierende Verbindung in der aus der Tabelle ersichtlichen Menge zugesetzt. Die Lösung wird anschließend in 150 g 7,5gew.-%ige wäßrige, ca. 40°C warme Gelatinelösung eingerührt.

b) Herstellung der zu testenden farbfotografischen Aufzeichnungsmaterialien

Das unter a) hergestellte Emulgat wird mit einer Silberhalogenidemulsion vermischt, die 8,2 g Silber in Form von Silberbromid, 9,2 g Gelatine und 0,04 g Natrium-dodecylbenzolsulfonat enthält. Das Gesamtvolumen wird mit Wasser auf 350 ml eingestellt. Die so hergestellte Gießlösung wird auf einen Schichtträger aus Cellulosetriacetat vergossen.

c) Verarbeitung und Auswertung

Nach dem Trocknen wird das Material hinter einem Stufenkeil belichtet und farbentwickelt:

1. Farbentwicklung — 3,5 min bei 33°C

15 ml Benzylalkohol
 15 ml Ethylenglykol
 3 g Hydroxylaminsulfat
 4,5 g 3-Methyl-4-amino-N-ethyl-N-(β -methansulfon-amidoethyl)-anilinsulfat
 32 g K_2CO_3
 2 g K_2SO_3
 0,6 g KBr
 1 g Dinatriumsalz der 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure
 auf 1000 ml auffüllen mit Wasser; pH 10,2.

2. Bleichfixierbad — 1,5 min

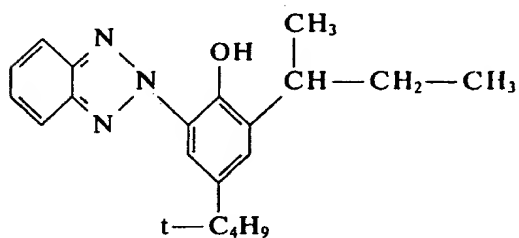
35 ml Ammoniaklösung (28%ig)
 30 g Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA)
 15 g Na_2SO_3
 100 g Ammoniumthiosulfat
 60 g Natrium-(EDTA)-eisen-III-komplex
 auf 1000 ml auffüllen mit Wasser; pH 7.

3. Wässern — 3 min

Die Ergebnisse der gefundenen Empfindlichkeiten und Farbausbeuten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Die verarbeiteten Proben werden anschließend, abgedeckt mit einer UV-Schutzfolie, in einem Xenotestgerät zur Ermittlung der Lichtecktheit bestrahlt (40% relative Feuchte; 25°C; $7,2 \cdot 10^6$ lux).

Die UV-Schutzfolie war hergestellt worden, indem eine mit einer Haftschrift versehenen transparenten Cellulosetriacetatfolie eine Schicht aus 1,5 g Gelatine, 0,65 g der Verbindung der Formel



0,07 g Dioctylhydrochinon und 0,36 g Trikresylphosphat aufgetragen wurde. Die Mengen beziehen sich auf 1 m². Außerdem wurden entwickelte Proben 14 Tage bei 60°C und 90% r. F. gelagert. An diesen Proben wurde nach Lagerung der Anstieg des Gelbschleiers in den Bildweißen gemessen (c).

Tabelle 1

Probe	Kuppler	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
A	V 1	22,3	2,36	+ 0,24	0,66
B	V 2	21,2	1,84	+ 0,29	0,52
C	V 3	17,6	1,32	+ 0,11	0,55
D	V 4	21,1	2,62	+ 0,10	0,68
E	V 5	22,2	2,56	+ 0,12	0,59
F	4	24,7	3,32	+ 0,08	0,82
G	7	24,5	3,14	+ 0,09	0,78
H	13	24,9	3,06	+ 0,12	0,81
J	21	24,3	3,22	+ 0,08	0,84
K	25	25,0	3,44	+ 0,12	0,76
L	33	24,5	3,16	+ 0,10	0,82

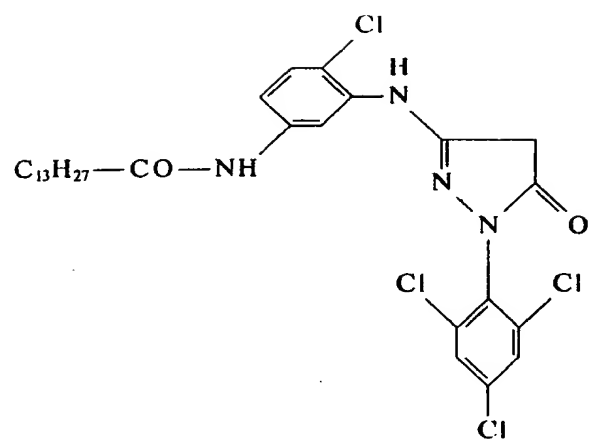
a = Empfindlichkeit

b = Farbauszug (Dichte: Silberauftrag)

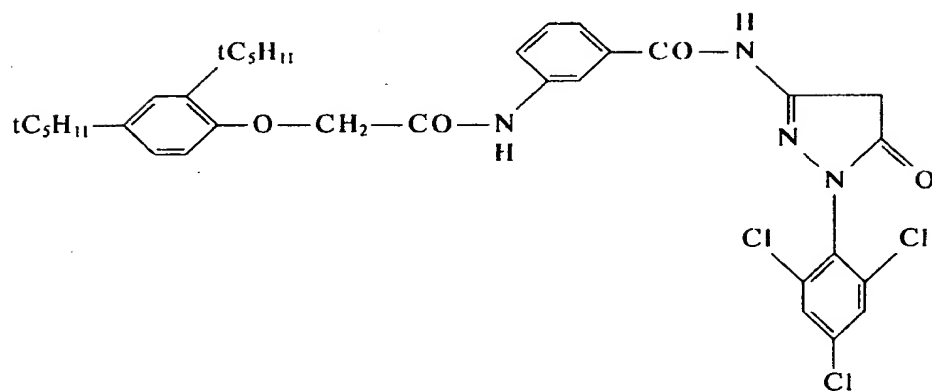
c = Vergilbung im Tropentest (Bildweißen)

d = Lichtbeständigkeit: Restdichte bei Ausgangsdichte 1,0
Proben A bis E sind Vergleichsversuche.

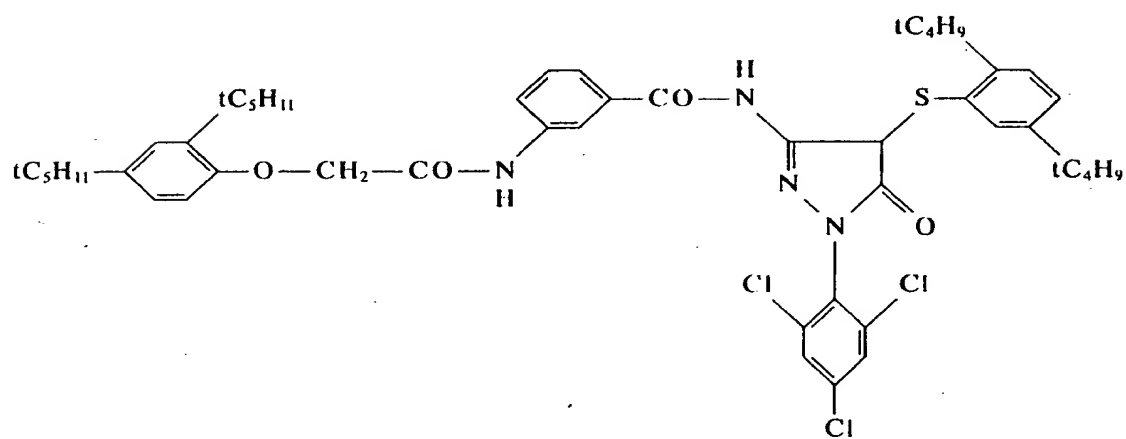
Vergleichskuppler



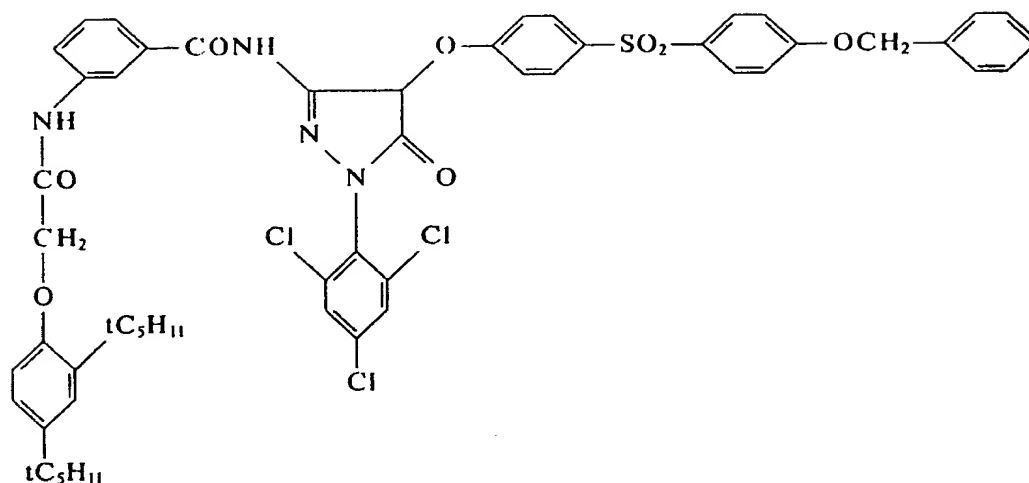
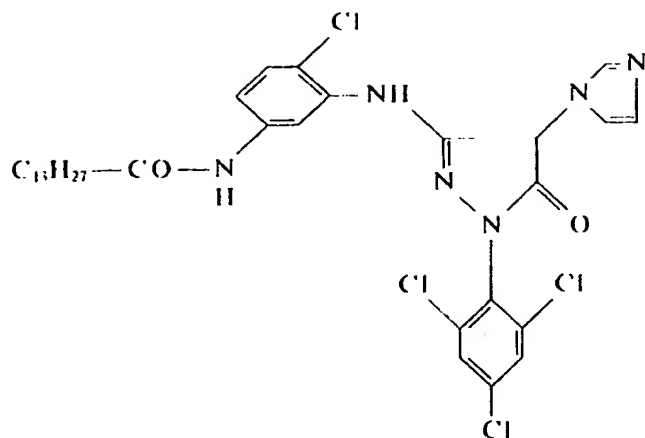
(V 1)



(V 2)



(V 3)



Die Tabelle 1 zeigt:

- 40 a) Die erfindungsgemäßen Kuppler besitzen eine hohe Kupplungsaktivität; sie übertreffen bezüglich Farbausbeute und Empfindlichkeit deutlich die 4-Äquivalentkuppler, obgleich mit Silberüberschuß gearbeitet wurde, der zur vollständigen Auskupplung in allen Fällen reichte.
- b) Darüber hinaus zeigt die Tabelle, daß die erfindungsgemäßen Kuppler nur wenig vergilben und deren Farbstoffe eine hohe Lichtstabilität besitzen.
- 45 c) Der Tabelle ist nicht zu entnehmen, daß die Absorptionseigenschaften der Proben B, C und E deutlich schlechter sind (sowohl höhere Nebendichte im blauen wie auch im roten Spektralbereich) als die übrigen Proben.

Es zeigt sich, daß ein Optimum mit den erfindungsgemäßen Kupplern erreicht wird.

Beispiel 2

Unverarbeitete Proben der im Beispiel 1 hergestellten Filmstreifen wurden einem Formalintest unterzogen. Dazu wurden die Proben (I) 7 Tage in eine Atmosphäre mit 4 ppm Formalin bei Raumtemperatur und 70% Feuchte gegeben.

Vergleichsweise wurden Proben (II) in gleichem Klima jedoch ohne Formalin gelagert. Nach der Lagerung wurden die Proben wie folgt entwickelt:

Entwicklungsgang (Temperatur 38°C)

Bad	Min.
Farbentwicklung	3,25
Bleichbad	6,5
Wässerung	3
Fixierbad	6,5
Wässerung	6

1. Entwickler

(1 l Ansatz)

800 ml	Wasser, dest.	5
4,5 g	4-(N-Ethyl-N- β -hydroxyethylamino)-2-methyl-anilinsulfat	
2,5 g	Hydroxylammoniumsulfat	
4,0 g	Natriumsulfit	
1,5 g	Natriumhydrogencarbonat	
33,5 g	Kaliumcarbonat	10
1,35 g	Kaliumbromid	
	mit dest. Wasser auf 1 l auffüllen	
	pH: 10,0	

2. Bleichbad

(1 l Ansatz)

800 ml	Wasser	
139 g	Ammoniumbromid	20
86 g	Ethylendiamintetraessigsaures Ammonium	
16 g	Ethylendiamintetraessigsäure	
10 g	Ammoniak	
	mit Wasser auf 1 l auffüllen und mit ca. 15 ml Eisessig pH 6,0 einstellen.	25

3. Fixierbad

(1 l Ansatz)

800 ml	Wasser	30
150 g	Ammoniumthiosulfat	
10 g	Natriumsulfit	
2 g	Natriumsulfit	
2 g	Natriumhexmetaphosphat	
	mit Wasser auf 1 l auffüllen,	35
	pH: ca. 7,5	

Die Formalinstabilität ΔD der Tabelle 2 wurde durch Subtraktion der maximalen Farbdichte der Proben II – I erhalten. D_o = Ausgangsdichte.

Tabelle 2

	Formalinstabilität		
	D_o	ΔD	$\frac{\Delta D}{D_o} \cdot 100$
A	2,64	1,76	66,6
B	2,13	1,38	64,8
C	1,55	0,06	3,9
D	2,98	0,47	15,7
E	2,87	0,12	4,2
F	3,71	0,04	1,1
G	3,39	0,09	2,7
H	3,61	0,12	3,3
J	3,51	0,03	0,9
K	3,85	0,04	1,0
L	3,44	0,08	2,3

Die Tabelle zeigt die hervorragende Formalinstabilität der erfindungsgemäßen Verbindungen.

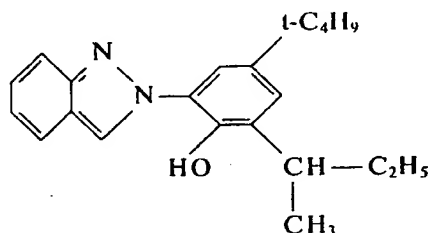
Beispiel 3

Es wurden Gießlösungen gemäß Beispiel 1 hergestellt. Diese Gießlösungen wurden als Schicht auf Papier-Träger aufgebracht, deren Oberflächen mit Polyethylen laminiert waren. Die so erhaltenen Proben M–R wurden gehärtet und entwickelt.
Entwickler A: nach Beispiel 1

1.

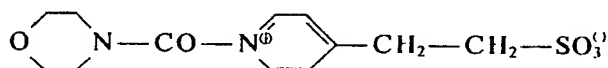
16

4. Eine grünempfindliche Silberbromidchloridemulsionsschicht (20 mol-% Chlorid aus 330 mg AgNO_3 mit 750 mg Gelatine, 0,500 mmol Purpurkuppler, 118 mg α -(3-*t*-Butyl-4-hydroxyphenoxy)-myristinsäureethylester, 43 mg 2,5-Dichlorooctylhydrochinon, 343 mg Dibutylphthalat und 43 mg Trikresylphosphat.
 5. Eine Zwischenschicht aus 1550 mg Gelatine, 285 mg der Verbindung der Formel



80 mg Dioctylhydrochinon und 650 mg Trikresylphosphat.

6. Eine rotempfindliche Silberbromidchloridemulsionsschicht (20 mol-% Chlorid) aus 400 mg AgNO_3 mit 1470 mg Gelatine, 0,780 mmol Blaugrünkuppler C, 285 mg Dibutylphthalat und 122 mg Trikresylphosphat.
 7. Eine Schutzschicht aus 1200 mg Gelatine und 134 mg der Verbindung der Formel gemäß 5. Schicht.
 8. Eine Härtungsschicht aus 400 mg Gelatine und 400 mg Härtungsmittel der Formel



Verschiedene farbfotografische Materialien wurden mit den in der nachfolgenden Tabelle gezeigten pp-Kupplern hergestellt.

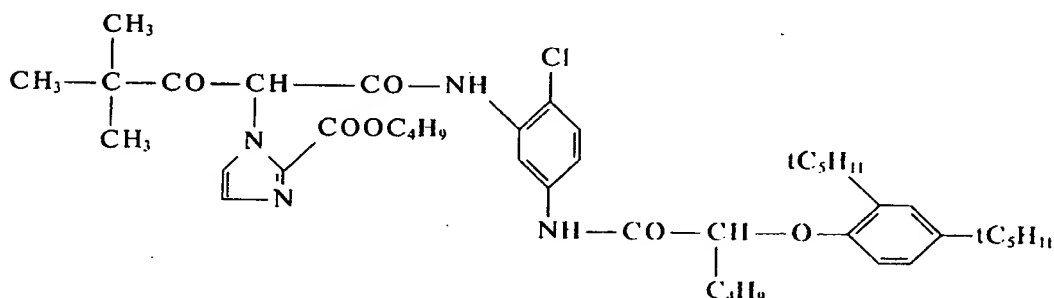
Diese Proben wurden nach Belichten und Verarbeitung gemäß Beispiel 1 einem Verblässungstest unterzogen, wobei die Proben einer Gesamtlichtmenge von $9,6 \cdot 10^6 \text{ lux} \cdot \text{h}$ unterworfen wurden.

Tabelle 4

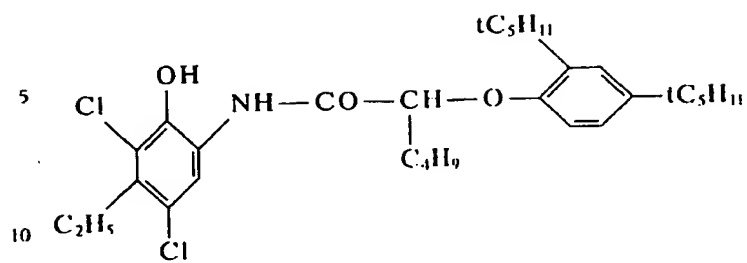
Gesamtaufbauten	pp Kuppler	ursprüngliche pp Dichte $D = 1,0$	Xenon Test gb + $D_{0,1}$
1	V 1	0,78	+0,122
2	V 4	0,64	+0,115
3	V 6	0,54	+0,076
4	3	0,78	+0,062
5	4	0,82	+0,054
6	9	0,83	+0,059
7	21	0,79	+0,062
8	31	0,85	+0,055

Aufbauten 1 bis 3 sind Vergleichsbeispiele

Die Tabelle 4 zeigt, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen ihre vorteilhaften Eigenschaften auch in mehrschichtigen Aufbauten zeigen. Dies sind insbesondere verbesserte Lichtbeständigkeit sowohl des nicht entwickelten 2-Äquivalentpurpurkupplers als auch des aus diesen Kupplern gebildeten Farbstoffes.



Blaugrünkuppler C



15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65